Das Iridium-6-fluorid

Von der Technischen Hochschule zu Breslau zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Joseph Fischer
aus Mainz (Rh.)

Referent:
Professor Dr. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff

Korreferent:
Professor Dr. B. Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1928

Erscheint auch in der Z. anorg. u. allg. Chem. 179 (1929), 161

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546319_0029

Die Zahl der bis jetzt bekannten und untersuchten binären Fluoride der Platinmetalle ist trotz des großen theoretischen Interesses, das diese Verbindungen beanspruchen, verhältnismäßig gering. Der Grund hierfür ist einmal in der Kostbarkeit der Ausgangsstoffe zu suchen, sodann in den experimentellen Schwierigkeiten, die bei der Darstellung und Untersuchung dieser Verbindungen zu überwinden sind. Die hauptsächlichste Schwierigkeit lag in dem Fehlen eines geeigneten, in der Hitze fluorbeständigen Gefäßmaterials. Dieses wird benötigt, da die Herstellung der wasserfreien Platinmetallfluoride nur mit Hilfe von elementarem Fluor und bei erhöhter Temperatur möglich ist.

Moissan verwendete für die Darstellung des Platinfluorids ein aus natürlichem Flußspat hergestelltes Röhrchen, doch sind entsprechende, rißfreie Flußspatstücke schon seit längerer Zeit nicht mehr zu beschaffen. Man behalf sich deshalb mit der Verwendung von Platin, mußte dabei aber die reduzierende und katalytische Wirkung dieses Metalls und die starke Verunreinigung der Reaktionsprodukte mit Platinfluorid in Kauf nehmen.[1])

Diese grundsätzlichen Schwierigkeiten waren beseitigt, nachdem es Ruff und Riebeth[2]) gelungen war, Flußspatgeräte — insbesondere Röhren — auf dem üblichen keramischen Wege herzustellen. Im Besitze dieser Geräte gestaltet sich die Darstellung der Edelmetallfluoride verhältnismäßig einfach.

I. Allgemeines.

1. Das Iridium-6-fluorid.

Zur Gewinnung des Iridiumfluorids wird das gepulverte Metall in einem Flußspatrohr erhitzt und Fluor darüber geleitet.

[1]) Vgl z. B. Ruff u. Tschirch, Ber. 46 (1913), 929; oder Ruff u. Vidic, Z. anorg. u. allg. Chem. 143 (1924), 164.

[2]) Ruff u. Riebeth, Z. anorg. u. allg. Chem. 173 (1928), 373.

Bereits bei etwa 260° C setzt eine Reaktion ein, die zur Bildung des gelben, leichtflüchtigen Iridium-6-fluorids führt.[1]) Ein anderes Fluorid entsteht bei dieser Darstellungsweise nicht.

Ähnlich wie die Reindarstellung war auch die exakte Bestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Iridium-6-fluorids nur dadurch möglich, daß ein geeignetes, durchsichtiges Gefäßmaterial zur Verfügung stand. Sorgfältig getrocknetes Glas, das gegen elementares Fluor bei Zimmertemperatur beständig ist, wird unter denselben Bedingungen von gasförmigem Iridium-6-fluorid schnell angegriffen. Dagegen erwies sich klargeschmolzenes Quarzglas bis etwa 200° C als genügend widerstandsfähig und wurde ausschließlich bei allen Untersuchungen verwendet.

Das Iridium-6-fluorid wird beim Abkühlen mit flüssiger Luft blaßgelb. Beim Erwärmen wird es bei etwa — 15° C intensiv gelb und glasig und geht bei 44° C in eine tropfbare, braungelbe Flüssigkeit über. Sein Dampf ist intensiv gelb gefärbt.

Im Gegensatz zu der Umwandlung kristallin-glasig, ist die Umwandlungstemperatur glasig-tropfbar flüssig merkwürdig scharf. Auch zeigt das in eine Quarzcapillare eingeschmolzene, glasige Iridium-6-fluorid nach einem mehrmonatlichen Stehen bei Zimmertemperatur eine deutliche Kristallbildung. Diese Erscheinungen legen die Vermutung nahe, daß das Iridium-6-fluorid in zwei Modifikationen vorkommt, die einen beträchtlich verschiedenen Schmelzpunkt und eine geringe Umwandlungsgeschwindigkeit besitzen.[2])

Die röntgenographischen Untersuchungen ergaben bei frisch hergestellten Präparaten bei Zimmertemperatur keine Interferenzen. Die bei einer Aufnahme bei — 150° C erhaltenen Linien lassen auf einen tetragonalen Bau der Kristalle schließen, doch konnten diese Messungen wegen technischer Schwierigkeiten bis jetzt noch nicht reproduziert werden.

---

[1]) Vorliegende Arbeit stellt den endgültigen Bericht über die Darstellung und die Eigenschaften des Iridium-6-fluorids dar, über das bereits vor einiger Zeit eine vorläufige Mitteilung [Z. Elektrochem. **33** (1927), 560] gemacht wurde. Eine grundsätzliche Änderung gegenüber dem damals Berichteten ist erfreulicherweise nur bezüglich des Iridium-5-fluorids zu verzeichnen, das bei der Nachprüfung nicht bestätigt werden konnte. Es ist zu streichen und an seine Stelle tritt ein Iridiumoxyfluorid.

[2]) Ähnliche Verhältnisse sind z. B. beim Arsen-3-oxyd beobachtet worden. Dampfdruckmessungen von Rushton und Daniels [Journ. Am. Chem. Soc. **48** I (1926), 384] ergaben einen Schmelzpunkt des oktaedrischen As_2O_3 von 275°, während sie den des monoklinen zu etwa 315° ermittelten.

Die nach einem besonderen pyknometrischen Verfahren mit Hilfe von flüssigem Sauerstoff bestimmte Dichte des Iridium-6-fluorids (6,0) stimmt mit der aus den röntgenographischen Daten errechneten (5,56) bei Berücksichtigung der Schwierigkeiten der Messungen nur der Größenordnung nach überein.

Aus der Dampfdruckkurve wurde der Siedepunkt (durch Extrapolation) zu 53° C und die Verdampfungswärme zu 8,5 Cal bestimmt, während die Bildungswärme näherungsweise zu 130 Cal berechnet wurde.

Das Iridium-6-fluorid besitzt eine große Reaktionsfähigkeit, die eine Reihe interessanter Umsetzungen ermöglicht.

Schon durch Spuren von Feuchtigkeit wird es zersetzt. An der Luft verflüchtigt es sich infolge seines hohen Dampfdruckes vollständig. Es bilden sich dabei dicke, weiße Nebel, die aus Flußsäure, Iridiumoxyfluorid (vgl. unten) und eventuell aus niederen Fluoriden bestehen. Gleichzeitig tritt ein deutlicher Ozongeruch auf.

Mit einer größeren Menge Wasser reagiert es unter Bildung von Flußsäure und Iridium-4-hydroxyd, während die dem Verlust von 2 Valenzen entsprechende Menge ozonhaltigen Sauerstoffs entweicht. Das Iridium-4-hydroxyd bildet eine violette bis rote kolloide Lösung, flockt jedoch in größerer Konzentration oder beim Erhitzen teilweise aus.

Das chemische Verhalten des Iridium-6-fluorids ist gekennzeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es unter Abgabe von 2 Atomen Fluor in das Iridium-4-fluorid übergeht. Bereits Chlor wirkt in dieser Weise unter Bildung von Chlorfluorid[1]) reduzierend, ebenso Brom und Jod. Auch der Umsatz mit Schwefel und den meisten untersuchten Metallen führt zu dem 4-Fluorid. Dagegen ergibt die Reaktion mit Wasserstoff und mit Kohlenoxyd das Metall.

Eine Neigung zur Komplexbildung und damit zur Stabilisierung zeigt das 6-wertige Iridium nicht.

2. Das Iridiumoxyfluorid.

Bei der Darstellung des Iridiumfluorids war, so lange in Glasgefäßen gearbeitet wurde, neben dem gelben Iridium-6-fluorid ein zweites grauweißes Produkt erhalten worden. Es trat jedoch bei der Verwendung von Quarz nur noch in sehr geringer Menge auf, war also durch die Umsetzung des Iridium-6-fluorids mit dem Alkali des Glases entstanden. Diese grauweiße Verbindung wurde

[1]) Ruff u. Ascher, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 258.

anfänglich für das Iridium-5-fluorid angesprochen. Eine jodometrische Valenzbestimmung ergab jedoch, daß in ihr das Iridium sechswertig vorliegt. Eine exakte Analyse war wegen der großen Empfindlichkeit dieser Substanz gegen Feuchtigkeit und wegen der geringen Menge, in der sie erhalten wurde, nicht durchzuführen.

Da dieselbe Verbindung bei der Einwirkung von Spuren von Feuchtigkeit auf das Iridium-6-fluorid, sowie in kleinen Mengen beim stärkeren Erhitzen desselben im Quarzrohr (neben IrF_4 und SiF_4) entsteht, stellt sie ein Oxyfluorid dar und besitzt wahrscheinlich die Formel $IrOF_4$.

Das Oxyfluorid bildet mikroskopisch kleine, ineinander verfilzte Nädelchen. In Quarzgefäßen ist es bei Zimmertemperatur beständig. Beim schwachen Erhitzen oder nach mehrtägigem Stehen in Glasgefäßen zersetzt es sich unter Bildung von blauschwarzem Iridiumoxyd.

An der Luft wird es in kurzer Zeit violettschwarz und zerfließt. Seine Umsetzung mit Wasser verläuft analog der des Iridium-6-fluorids und ist wie diese von einer Sauerstoffentwicklung begleitet.

3. Das Iridium-4-fluorid und niedere Fluoride.

Das Iridium-4-fluorid, das — wie bereits erwähnt — bei vielen Umsetzungen des Iridium-6-fluorids entsteht, wird am einfachsten und reinsten aus diesem durch Reduktion mit metallischem Iridium erhalten. Erhitzt man beide zusammen im Quarzrohr auf etwa 150°, so verschwinden das Metall und das leichtflüchtige Iridium-6-fluorid und es entsteht ein zähes, gelbbraunes Öl von stechendem Geruch. Da es schwer flüchtig ist, läßt es sich von überschüssigem Iridium-6-fluorid leicht trennen. Das Iridium-4-fluorid ist ebenfalls feuchtigkeitsempfindlich und zersetzt sich an der Luft unter Aufblähen und Rotfärbung. Beim Eintragen in Wasser hydrolysiert es augenblicklich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und bildet Iridium-4-hydroxyd und Flußsäure. Bei sehr vorsichtigem Erwärmen läßt es sich unzersetzt verflüchtigen. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt es sich jedoch und wird dabei erst dunkelbraun und matt, dann schwarz und metallisch glänzend.

Ähnliche schwarzglänzende Produkte entstehen bei der Reduktion von Iridium-6-fluorid mit überschüssigem Iridium. Sie sind in Wasser unlöslich und zeigen kein konstantes und ganzzahliges Atomverhältnis von Iridium zu Fluor. Durch Erwärmen in einer

Atmosphäre von Iridium-6-fluorid werden sie wieder vollständig in Iridium-4-fluorid übergeführt. In Analogie zu den anderen Halogeniden des Iridiums ist anzunehmen, daß es sich hierbei um ein Gemisch der Fluoride der ersten drei Wertigkeitsstufen handelt.

4. Vergleich mit den Nachbarelementen.

Das Iridium-6-fluorid stellt neben dem 6-Oxyd die einzige Verbindung dar, in der das Iridium sechswertig auftritt. (Bereits gegenüber dem Chlor vermag es nur noch vier Valenzen zu betätigen.) Es vervollständigt die Zahl der Fluoride der schweren Platinmetalle, die danach eine fallende Reihe der maximalen Wertigkeit von Osmium-8- über das Iridium-6- zu dem Platin-4-fluorid zeigen. Dieser Reihe entspricht die der bekannten Oxyde insofern nicht, als diese nach dem Osmium-8- und Iridium-6- ein Platin-6-oxyd aufweist. Doch ist ein unmittelbarer Vergleich des Platin-6-oxyds mit den anderen Verbindungen nicht gerechtfertigt, da es nur auf elektrolytischem Wege zu erhalten ist. Diese Methode ermöglicht aber die Herstellung von Verbindungen, die unter normalen Bedingungen instabil sind und die ihre Beständigkeit nur ihrer geringen Zerfallsgeschwindigkeit verdanken.

Die bis jetzt dargestellten höchsten Fluoride der Platinmetalle — neben den drei eben genannten das Ruthenium-5-fluorid und das Fluorid des Rhodiums (RhF_4?) — sind alle durch eine große Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit ausgezeichnet. Durch ihre leichte Flüchtigkeit schließen sich das Iridium-6-fluorid und das Osmium-8-fluorid an das im periodischen System 2 Plätze entfernt stehende Wolfram an, von dem sie durch das Rhenium getrennt werden. Zur Durchführung weiterer vergleichender Betrachtungen der Fluoride der Platinmetalle — bei denen auch die Verbindungen der Eisenmetalle heranzuziehen sind — ist das zur Verfügung stehende Material noch zu lückenhaft. Doch sind im hiesigen Institut Arbeiten im Gang, die der Darstellung und Untersuchung der noch fehlenden Fluoride dieser Gruppe gewidmet sind.

II. Experimentelles.

A. Darstellung des Iridium-6-fluorids.

Als Ausgangsmaterial diente feinpulvriges Iridium, das bei seiner Fluorierung ein klein wenig Platin und Palladium als Rückstand hinterließ.

Das Fluor wurde in der üblichen Weise durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumbifluorid dargestellt. Der es verunreinigende Fluorwasserstoff wurde in der Hauptsache durch KF in einem kupfernen Trockenturm zurückgehalten; der Rest wurde in einer gläsernen Gasfalle (*A* in Fig. 1) bei -170^{0} abgeschieden. Die Temperatur wurde mit Hilfe des gezeichneten Kupferblocks, der in flüssige Luft eintauchte, aufrecht erhalten.

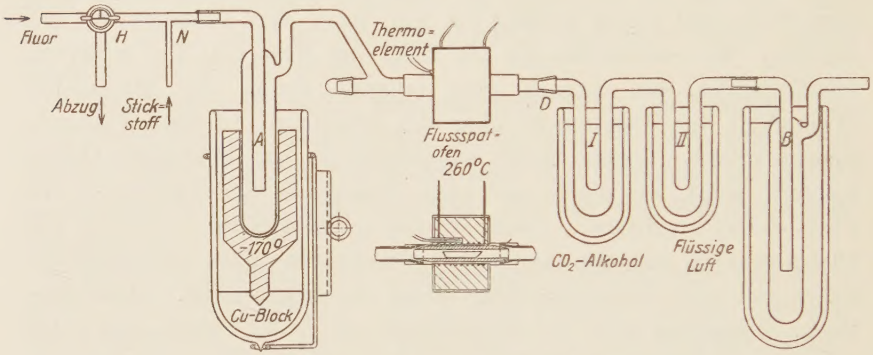

Fig. 1. Darstellungsapparatur.

(Gegenüber dem so gereinigten Fluor ist Glas, wenn es gut ausgeheizt ist, bei Zimmertemperatur beständig.) Zum Trocknen konnte die Apparatur nach dem Schließen des Dreiwegehahns (*H*) von (*N*) aus mit Stickstoff durchspült werden.

Das Iridium befand sich in einem Flußspatschiffchen, das in einem elektrisch geheizten Flußspatrohr stand.

Die Herstellung der Flußspatgeräte geschah, wie schon erwähnt, nach dem Verfahren von Ruff und Riebeth.[1]) In Anbetracht der Bedeutung, welche sie seitdem für unsere Arbeiten gewonnen hat, sei sie im folgenden etwas eingehender beschrieben:

Der Flußspat wurde zunächst je nach seiner Feinheit 4—10 Stunden in der Achatmühle naß gemahlen, darauf zur Entfernung der Kieselsäure 2 Stunden mit Flußsäure auf dem Wasserbade erhitzt und durch mehrmaliges Dekantieren mit Wasser säurefrei gewaschen. Schließlich wurde er mit der geeigneten Menge Wasser verdünnt und zum Plastischmachen mit so viel Salzsäure versetzt, daß die Acidität des Schlickers etwa 0,02 n war.

Die Formgebung geschah in der üblichen Weise durch Ausgießen in Gipsformen. Die für die Herstellung der Schiffchen verwendeten Formen waren zweiteilig, während die für die Herstellung der Röhren benutzten aus drei Teilen bestanden. Um das Haftenbleiben der Röhrchen an den Wandungen

[1]) Ruff u. Riebeth, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 373.

der Formen zu vermeiden, wurden diese vor dem Guß mit einer enganliegenden Schicht dünnen Filtrierpapiers ausgelegt.

Vor dem Brennen wurden die Formlinge mehrere Tage getrocknet. Da sie danach eine wesentlich verringerte Festigkeit besaßen, mußten alle weiteren Hantierungen mit ihnen mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden. Beim Brennen war der Flußspat peinlich gegen Wasser und Kohlensäure zu schützen. Deshalb wurden alle Gegenstände doppelt eingepackt. Die Röhrchen wurden zunächst einzeln — ganz in Zirkondioxyd eingebettet — in glasierten Porzellanröhrchen untergebracht, die an den Enden durch übergestülpte Tiegel verschlossen wurden.[1]) Die Porzellanrohre wurden danach in eine kleine Chamottekapsel eingesetzt, die mit Sand gefüllt und gut verschlossen wurde.

Das Brennen geschah zusammen mit Steingut normaler Fabrikation in einem Tunnelofen. Hierbei wurde die Kapsel mit dem Flußspat an einer solchen Stelle in den Ofen eingesetzt, daß ihre Brenntemperatur etwa 1250° C betrug.

Der Scherben unserer Flußspatgeräte ist dicht und glatt und hat eine beträchtliche Festigkeit. Er kann bequem an der nassen Schmirgelscheibe, bei einiger Vorsicht auch mit Sand auf der Stahlscheibe und mit dem Schleifkonus bearbeitet werden. Die Herstellung von 15 cm langen und 1,5 cm weiten Röhrchen (Wandstärke 1—2 mm) bereitet keine übermäßigen Schwierigkeiten.

Das zur Herstellung des Ofens (vgl. Fig. 1) verwendete Röhrchen war 11 cm lang und hatte eine lichte Weite von 1,2 cm. Mit dem Glas bzw. Quarz der übrigen Apparatur wurde es mit Hilfe von Schliffen verbunden, die mit Asbest und Wasserglas gekittet wurden. Diese Verbindung war gasdicht und vertrug im Gegensatz zu der Dichtung mit Glycerin–Bleiglätte die auftretenden Temperaturschwankungen. Das Flußspatrohr erhielt nach dem Auflegen einer Lage Asbestpapier eine dichte Heizwicklung aus Chromnickeldraht. Darauf wurde alles einschließlich der Schliffansätze zum Schutz des Flußspats gegen Wasserdampf sowie zur thermischen Isolierung gut in Asbest eingepackt und mit Wasserglas verkittet.

Die Temperaturmessung geschah mit Hilfe eines Thermoelements, dessen Lötstelle durch ein Porzellanröhrchen isoliert in der Mitte des Ofens nahe der Heizwicklung lag. Die so gemessene Temperatur war rund 100° niedriger als die im Innern des Ofens herrschende. Die Abweichung wurde innerhalb des in Frage kommenden Temperaturbereichs genau festgestellt. Sie nahm in dem gemessenen Gebiet mit steigender Temperatur etwas ab.

Zur weiteren Kontrolle wurde die Heizspannung gemessen. Bei 13,0 Volt und 1,2 Amp. betrug die Ofentemperatur 245° C.

---

[1]) Die Schiffchen wurden in ähnlicher Weise in größerer Zahl in einem Porzellantiegel untergebracht.

Zum Auffangen des Iridium-6-fluorids wurden an den Ofen mit Hilfe eines Quarzschliffes (*D*) zwei **U**-Rohre aus Quarzglas (I u. II) und daran mit Pizeïndichtung eine gläserne Gasfalle (*B*) angeschlossen.

Die Arbeitsweise bei der Darstellung: Eine gewogene Menge Iridium wurde in einem Flußspatschiffchen durch den Glasschliff (*C*) in den Ofen eingeführt; dann von (*N*) aus ein langsamer Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet und der Ofen allmählich auf 260° erhitzt. Zugleich wurden alle Glas- und Quarzteile mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt; schließlich der Kupferblock, das **U**-Rohr II und die Falle (*B*) mit flüssiger Luft und das **U**-Rohr I mit Alkohol–Kohlensäureschneemischung gekühlt, der Stickstoffstrom ab- und der Fluorstrom angestellt. Wenn das Fluor mit 8 Amp. entwickelt wurde, traten nach 10—15 Minuten hinter dem Ofen die ersten weißen Nebel auf, denen bald gelbe Dämpfe folgten, die sich im **U**-Rohr I zu einem hellgelben, feinen Pulver verdichteten. Die Reaktionswärme verursachte — bei konstanter elektrischer Heizung — eine vorübergehende, 20—30° betragende Temperaturerhöhung des Ofens, aus der ein Minimalwert der Bildungswärme berechnet werden konnte.

Im **U**-Rohr II sammelte sich etwas flüssiger Sauerstoff und festes Siliciumtetrafluorid und nach der Beendigung der Fluorierung — die bei der Verwendung von 1,5 g Iridium etwa 30 Minuten in Anspruch nahm — das überschüssige Fluor.

Danach wurde die Elektrolyse und die Heizung des Flußspatofens ausgeschaltet und ein langsamer Stickstoffstrom angestellt. Schließlich wurde der Inhalt des **U**-Rohrs II durch langsames Erwärmen auf Zimmertemperatur nach (*B*) gebracht. In II blieb dabei ein Anflug von weißem Oxyfluorid zurück, ferner eine Spur Wasser, die beim Auftauen einen plötzlichen Farbenumschlag des Oxyfluorids nach blau — Bildung von Hydroxyd — bewirkte.

Im Schiffchen verblieb ein geringer, brauner Rückstand, der die Verunreinigungen des Ausgangsmaterials (im wesentlichen Platin und Palladium) zum Teil als Fluoride, zum Teil als unangegriffenes Metall enthielt, jedoch frei war von Iridium.

Die Reinigung des Iridium-6-fluorids, sowie alle weiteren Hantierungen mit ihm, mußten wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit so ausgeführt werden, daß ein Zutritt von ungetrockneter Luft ausgeschlossen blieb. Eine Verwendung von

Hähnen und Schliffen kam wegen der schnellen Umsetzung des Iridium-6-fluorids mit Fett nur in Ausnahmefällen in Frage.

Da zudem alle Apparaturen, wie bereits ausgeführt, aus Quarz bestehen mußten, ergab sich eine eigene Arbeitsweise:

Es wurden die für die einzelnen Untersuchungen benötigten Apparate (Schmelzpunktsröhrchen, Spiralmanometer usw.) zu einer Apparatur zusammengeblasen, die mit einer Quecksilberpumpe in Verbindung stand und an die vermittels eines Schliffs das Vorratsgefäß mit Iridium-6-fluorid angesetzt werden konnte. Nach dem Abpumpen der Luft wurde die gewünschte Menge Iridium-6-fluorid in die einzelnen Gefäße hineinsublimiert; diese wurden dann abgeschmolzen. Das konnte ohne Zersetzung des Iridium-6-fluorids geschehen, wenn es mit flüssiger Luft gut gekühlt wurde. Trotz der zum Quarzschmelzen erforderlichen hohen Temperaturen zeigte die Schmelzstelle nur eine geringe durch reduziertes Iridium hervorgerufene Dunkelfärbung.

Soweit sich bewegliche Verbindungen zweier Apparaturteile nicht vermeiden ließen, wurden sie durch lange Schliffe hergestellt, die am äußeren Rande durch Pizeïn gedichtet wurden. Mußte ein Gefäß für kurze Zeit offen gelassen werden, so wurde durch Hindurchleiten von trockener Luft das Hineindiffundieren von Feuchtigkeit verhindert.

Das nach der Darstellung im U-Rohr I (Fig. 1) befindliche Iridium-6-fluorid wurde zur Reinigung umsublimiert. Hierzu wurden die U-Rohre vermittels des Schliffs (*D*) an die Apparatur, die das Vorratsgefäß — ein Röhrchen von 12 cm Länge und einem Durchmesser von 1,2 cm — enthielt, angesetzt. Nach dem Kühlen des U-Rohrs I mit flüssiger Luft wurde das ganze System zur Entfernung von Resten von SiF_4 mit einer Quecksilberpumpe längere Zeit evakuiert. Nach dem Absperren der Pumpleitung mit Hilfe von zwei hintereinander geschalteten Hähnen ließ man das Iridium-6-fluorid durch langsames Erwärmen des U-Rohrs auf Zimmertemperatur in das nunmehr gekühlte Vorratsgefäß übersublimieren. Es setzte sich hier zunächst in feinen, glänzenden, gelben Nädelchen und Blättchen an, bildete jedoch dann eine kompakte gelbe Masse. Als Rückstand verblieb nur eine geringe Menge weißen Oxyfluorids in den U-Rohren, die nach dem Wiedereinlassen von Luft von der Apparatur abgenommen wurden.

B. Physikalische Eigenschaften.

Aussehen und Umwandlungspunkte: Das Iridium-6-fluorid wurde für diese Untersuchungen in dünnwandige, etwa 1 mm weite Quarzcapillaren hineinsublimiert, die unter dem Vakuum der Quecksilberpumpe abgeschmolzen wurden. Es stellt bei der Temperatur der flüssigen Luft einen blaßgelb kristallinen Körper dar. Bei lang-

samer Sublimation gelingt es auch, glänzende hellgelbe Blättchen und Nädelchen von einigen Millimetern Länge zu erhalten. Beim Erwärmen wird es bei etwa — 15° intensiv goldgelb und glasig durchsichtig. Diese Umwandlung ist nicht scharf ausgeprägt, sondern geht allmählich vor sich. Besser ist das Trübwerden der glasigen Masse, das beim Abkühlen etwa bei derselben Temperatur eintritt, zu beobachten. Doch unterscheiden sich auch hierbei die einzelnen Beobachtungen um etwa 2°.

Im Gegensatz dazu vollzieht sich der Übergang des glasigen Iridium-6-fluorids in den tropfbar flüssigen Zustand mit einer bemerkenswerten Schärfe bei 44,4° C. Die an zwei verschiedenen Präparaten angestellten Messungen unterscheiden sich um weniger als 0,1°.

Das in einer Quarzcapillare bei Zimmertemperatur aufbewahrte glasige Iridium-6-fluorid zeigte nach einem halben Jahr eine beginnende Kristallisation. Diese war bei einem $1^1/_2$ Jahre alten Präparat noch nicht beendet. Die dabei entstandenen Kristalle sind goldgelb und durchsichtig. Sie bilden vielfach lange Nadeln, während die einzelnen Kriställchen, die beobachtet wurden, anscheinend rhombische Symmetrie besitzen. Ihre Größe schwankt zwischen 5 und 10 μ, während die Nadeln eine Länge von etwa 0,1 mm haben. Auf die Deutbarkeit der vorliegenden Erscheinungen durch das Bestehen von zwei allotropen Modifikationen und auf das Vorhandensein ähnlicher Verhältnisse beispielsweise bei dem Arsen-3-oxyd wurde bereits im allgemeinen Teil dieser Arbeit hingewiesen.

Das flüssige Iridium-6-fluorid ist dunkelbraungelb, während sein Dampf intensiv gelb gefärbt ist.

Zur röntgenographischen Strukturuntersuchung[1]) nach der Methode von Debye und Scherrer wurden die zur Schmelzpunktsbestimmung gebrauchten Capillaren verwendet, nachdem durch einen Blindversuch festgestellt worden war, daß das klargeschmolzene Quarzglas amorph ist und keine Interferenzen ergibt.

Das glasige Iridium-6-fluorid lieferte bei der Durchleuchtung keine Linien. Eine bei Kühlung des Präparates auf — 150° erhaltene Aufnahme ergab einen tetragonalen Bau der Kristalle. Eine Wiederholung der Messungen ist infolge der Schwierigkeiten des Aufnahmeverfahrens bei tiefen Temperaturen noch nicht geglückt

[1]) Diese Untersuchungen wurden gemeinsam mit Herrn Dr. F. Ebert ausgeführt, dem Leiter des Röntgenlaboratoriums des Anorganisch-chemischen Instituts der hiesigen Technischen Hochschule.

und wurde bis zur Fertigstellung einer speziell für diese Zwecke konstruierten Kamera aufgeschoben. Es sollen dann auch die aus dem glasigen Iridium-6-fluorid bei Zimmertemperatur sich bildenden Kristalle untersucht werden.

Dampfdruck und Siedepunkt: Die Dampfdruckmessung geschah mit Hilfe eines Quarzspiralmanometers in der Ausführungsform von JOHNSON.[1])

Die Drehung des Manometerspiegels wurde mit Fernrohr und Skala (Abstand 3 m) beobachtet und zur Messung kompensiert. Der Kompensationsdruck wurde an einem geschlossenen Quecksilbermanometer mit Hilfe eines Kathetometers abgelesen. Um Messungen oberhalb der Zimmertemperatur ausführen zu können, wurde die ganze Quarzapparatur mit einer elektrischen Heizwicklung versehen. Da die Substanz in das Manometer eingeschmolzen wurde, so daß eine Kontrolle des Druckes in dem Meßgefäß nicht möglich war, wurde für eine vollkommen unveränderliche Aufstellung der gesamten Apparatur Sorge getragen. Die Messungen selbst bereiteten infolge der großen Empfindlichkeit der Quarzspirale gegen Erschütterungen einige Schwierigkeiten. Diese wurden durch eine träge Druckeinstellung, die die Erzielung konstanter Werte sehr erschwerte, noch vergrößert. Der Grund für die verzögerte Einstellung dürfte vielleicht in dem auch aus anderen Gründen (vgl. o.) vermuteten Vorhandensein zweier Modifikationen mit verschiedenem Dampfdruck und geringer gegenseitiger Umwandlungsgeschwindigkeit zu suchen sein.

Zudem trat im Lauf der Messungen, die mehrere Tage in Anspruch nahmen, eine minimale Zersetzung des Iridium-6-fluorids (wohl unter Bildung von Sauerstoff und Silicium-4-fluorid neben Oxyfluorid und Iridium-4-fluorid) ein, die sich durch das Auftreten eines Gasdrucks bei der Temperatur der flüssigen Luft und durch eine noch weiter verzögerte Dampfdruckeinstellung bemerkbar machte. Doch konnten diese Verunreinigungen durch Einfrieren in einem für diese Zwecke vorgesehenen Ansatzröhrchen und Abschmelzen desselben beseitigt werden.

Die Meßanordnung gestattete noch eine Druckänderung von 2 mm Quecksilbersäule festzustellen. Die Temperatur wurde mit geeichten $^1/_{10}{}^0$-Thermometern gemessen.

Die aus zwei Meßreihen bei Anwendung der üblichen Vorsichtsmaßregeln erhaltenen Werte sind zur Zeichnung der $\log p / \frac{1}{T}$-Kurve in Fig. 2 verwertet worden. Sie dürften eine Genauigkeit von $\pm$ 2 mm besitzen. Die Messungen umfassen einen verhältnismäßig kleinen Temperaturbereich zwischen den beiden beobachteten Um-

[1]) Nähere Angaben und Literaturhinweise vgl. OSTWALD-LUTHER, Handbuch IV. Aufl., S. 175.

wandlungspunkten, über deren Natur nur eine Bestimmung des Dampfdrucks innerhalb eines größeren Temperaturintervalls Aufschluß geben könnte.

Die gemessenen Werte lassen sich durch die Formel:

$$\log p = -1872 \frac{1}{T} + 8{,}640$$

wiedergeben.

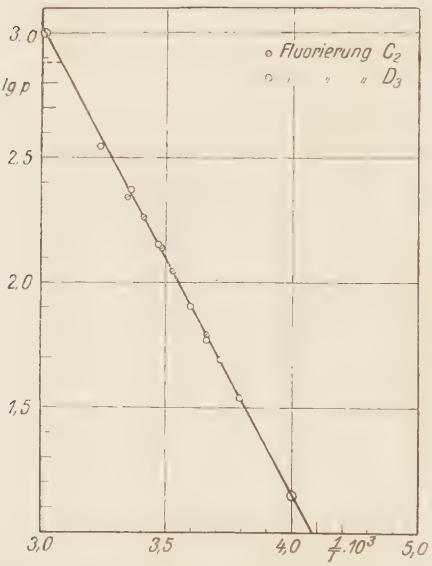

Fig. 2. Dampfdruckkurve des Iridium-6-fluorids.

Die Extrapolation der Dampfdruckkurve liefert einen Siedepunkt des Iridium-6-fluorids von 53° C. Für den Fall, daß der bei 44° C beobachtete Übergang in den tropfbar flüssigen Zustand mit einer Änderung der Richtung der Dampfdruckkurve verbunden ist, liegt der tatsächliche Siedepunkt bei einer etwas anderen, vermutlich höheren Temperatur.

Die Verdampfungswärme des Iridium-6-fluorids bei Zimmertemperatur ergibt sich aus den vorliegenden Messungen zu 8,5 Cal, während die Trouton'sche Konstante hierbei den Wert 27,9 annimmt.

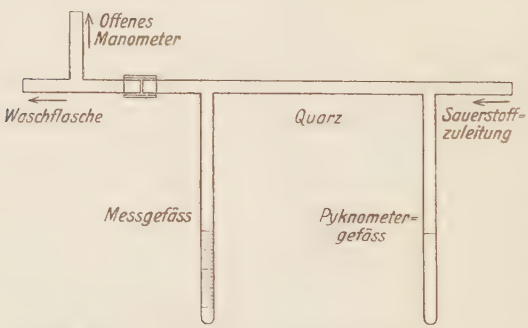

Fig. 3. Apparatur zur Dichtebestimmung mit flüssigem Sauerstoff.

Die Dichte. Zur Dichtebestimmung konnte das übliche pyknometrische Verfahren nicht verwendet werden. Einmal machte der hohe Dampfdruck und die Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Iridium-6-fluorids ein Einwägen zur Unmöglichkeit, sodann wurde keine für einen derart reaktionsfähigen Stoff brauchbare Pyknometerflüssigkeit gefunden, wenigstens nicht, solange man bei

Zimmertemperatur arbeitete. Dagegen erwies sich flüssiger Sauerstoff als geeignet, machte aber eine Änderung der Arbeitsweise nötig.

Die verwendete Apparatur zeigt Fig. 3.

Zur Ausführung der Dichtebestimmung wurde zunächst das Iridium-6-fluorid in das mit frischer flüssiger Luft gekühlte Pyknometergefäß hineinsubliniert. Darauf wurde gasförmiger Sauerstoff aus einer Bombe in die Apparatur eingeleitet, der sich bald kondensierte und allmählich das Pyknometergefäß anfüllte. War der flüssige Sauerstoff bis zu der Marke gestiegen, so wurde der Gasstrom abgestellt und die Apparatur an beiden Seiten geschlossen. Ein offenes Quecksilbermanometer diente als Sicherheitsventil. Darauf wurde der Sauerstoff vorsichtig durch langsames Entfernen der flüssigen Luft von dem Pyknometergefäß in das nunmehr gekühlte Meßgefäß hinüberdestilliert, während das Iridium 6-fluorid in dem Pyknometergefäß zurückblieb. Das Volumen des flüssigen Sauerstoffs konnte alsdann bei Verwendung eines durchsichtigen Dewargefäßes bequem an der Graduierung des Meßgefäßes abgelesen werden, da dessen Inhalt bis zu den einzelnen Marken, ebenso wie der des Pyknometergefäßes (bis zur Marke) vor dem Versuch durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt worden war. Die Differenz des im Meßgefäß bestimmten Sauerstoffvolumens und des Pyknometervolumens ergab dann das Volumen des Iridium-6-fluorids, dessen Gewicht nach dem Versuch bestimmt wurde. Es wurde hierzu mit Wasser zersetzt und in der Lösung der Iridiumgehalt gravimetrisch ermittelt.

Beispiel:

Das Pyknometergefäß faßte . . . . . 6,917 g Hg bei 20° C

Das Meßgefäß faßte bis Marke 20 (die zufällig bei beiden Versuchen erreicht wurde) $\frac{6\,525 \text{ g Hg}}{= 0{,}392 \text{ g Hg}}$

0,0289 cm³ Vol. d. IrF_6[1]).

Die Analyse ergab: I. 0,1065 g Ir ~ 0,1690 g IrF_6

II. 0,1107 g Ir ~ 0,1759 g IrF_6.

Hieraus $D_{190°}$ = 5,85 | Mittel: ~ 6,0 .
= 6,08 |

Das vorstehend geschilderte Verfahren, das unseres Wissens noch nicht anderweitig beschrieben worden ist, besitzt eine allgemeine Anwendbarkeit. Seine Genauigkeit kann — vor allem durch Verwendung geeigneterer Gefäßformen — ohne Schwierigkeiten vergrößert werden. Im vorliegenden Fall beträgt der Fehler etwa 5%. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß der Fehler der chemischen Analyse mit eingeschlossen ist, der den bei den gewöhnlichen Dichtebestimmungen an seine Stelle tretenden Wägefehler erheblich übersteigt.

[1]) Eine Umrechnung dieses Volumens auf — 190° erwies sich infolge des kleinen Ausdehnungskoeffizienten des Quarzes bei Berücksichtigung der nur bescheidenen Genauigkeit des Verfahrens als unnötig.

Die aus den röntgenographischen Daten errechnete Dichte beträgt 5,56. Sie besitzt aus den oben erwähnten Gründen nicht die sonst erreichbare Genauigkeit. Ihre Berechnung wurde unter der Annahme durchgeführt, daß der Elementarkörper aus 2 Molekülen besteht und daß die Koordinationszahl des Iridiums im Molekül 6 beträgt. Einen Anhalt hierfür bietet die Auswahl der MILLER'schen Indices h, k, l bezüglich des Auftretens bzw. Verschwindens der einzelnen Netzebenen. Bezüglich des Polarisationszustandes des Iridiums im Sinne der GOLDSCHMIDT'schen Anschauungen und der damit zusammenhängenden Fragen sollen in Anbetracht der Unsicherheit bei der Deutung des Röntgenbildes keine Angaben gemacht werden.

Die Bildungswärme des Iridium-6-fluorids wurde aus der bei der Fluorierung auftretenden Temperaturerhöhung des Flußspatofens näherungsweise berechnet.

Hierzu wurde durch direkte Messung bestimmt, um wieviel die elektrische Heizenergie zu vergrößern ist, um dieselbe vorübergehende Temperaturerhöhung des Ofens zu erhalten, wie sie durch die Reaktionswärme hervorgerufen wird. Dieser Mehraufwand an elektrischer Energie wurde der Reaktionswärme gleichgesetzt und ergab, nachdem er auf 1 Mol Iridium bezogen und in Calorien umgerechnet war, direkt die Bildungswärme.

Diese Methode kann keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben. Einmal ist die Wärmeableitung, die zur Einstellung eines stationären Zustandes konstant sein müßte, starken Schwankungen unterworfen, sodann findet die durch die Reaktionsprodukte abgeführte Wärme in keiner Weise Berücksichtigung, so daß der erhaltene Wert nur eine untere Grenze der Reaktionswärme darstellt.

Das Fehlen aller Bildungswärmen der Edelmetallfluoride ließ jedoch diese Berechnung, die mit Hilfe des bei der Darstellung des Iridium-6-fluorids erhaltenen Zahlenmaterials unschwer durchgeführt werden konnte, nicht wertlos erscheinen.

Versuchsdaten: Die Temperatur-Heizenergiekurve zeigte für den stationären Zustand innerhalb des fraglichen Gebietes — in einem Intervall von 60° — einen geradlinigen Verlauf. Um eine Temperaturerhöhung von 1° zu erzielen, war ein Mehraufwand an Heizenergie von 1,12 Wattsekunden erforderlich. Die bei 3 Versuchen erzielte Temperatursteigerung betrug auf 1 g Iridium bezogen:

335° min/g 455° min/g 495° min/g.

Dies entspricht einer Bildungswärme von:

100, 140, 150 Cal/Mol,

entsprechend $Ir + 3F_2 = IrF_6 +$ minimal 130 Cal (250° C).

Mit steigender Temperatur scheint die Wärmetönung zuzunehmen.

Zunächst mag eine Bildungswärme von 130 Cal für eine Edelmetallverbindung hoch erscheinen. Sie steht jedoch mit der für Platin-4-chlorid zu 60 Cal und für Platin-4-bromid zu 42 Cal bestimmten — bei der Berücksichtigung der Sonderstellung des Fluors in der Reihe der Halogene — gut im Einklang.

C. Chemische Eigenschaften.

Die Analyse des leicht-flüchtigen und sehr reaktionsfähigen Fluorids wurde in verschiedener Weise durchgeführt. Da ein einfaches Eintragen in Wasser zu erheblichen Verlusten geführt hätte, wurde das Fluorid zunächst mit festem Natriumcarbonat umgesetzt.

Dabei entstanden niedere Ir-Fluoride und Natriumfluorid, während Kohlensäure und ozonreicher Sauerstoff entwichen. Da diese Reaktion auch noch bei -78° mit explosionsartiger Heftigkeit verlief, mußte das Iridium-6-fluorid in einen mit flüssiger Luft gekühlten Platintiegel, der die Soda enthielt, schnell eingeschüttet und unter ständigem Rühren langsam auf Zimmertemperatur gebracht werden. Die zunächst gelbe Mischung nahm dabei allmählich eine schwache Rosafärbung an und es trat ein starker Ozongeruch auf.

Später haben wir das Fluorid wie folgt mit Wasserdampf von Zimmertemperatur in Reaktion gebracht: Es wurde in ein rechtwinklig gebogenes, einseitig geschlossenes Quarzröhrchen hineinsublimiert und darauf mit seinem offenen Ende in ein Schälchen mit Wasser getaucht. Unter diesen Bedingungen verlief die Zersetzung so langsam, daß keine Verluste auftraten.

Beide Verfahren gestatteten keine Wägung der Ausgangsmenge, nur eine Bestimmung des Ir–F-Verhältnisses. Zur Wägung haben wir das Fluorid in ein einseitig capillar ausgezogenes, evakuiertes Quarzröhrchen sublimiert und eingeschmolzen. Das gewogene Röhrchen wurde unter einem mit Wasser gefüllten Eudiometerrohr durch Abbrechen der Capillare geöffnet. So ließen sich trotz der plötzlichen heftigen Reaktion Substanzverluste vermeiden und die entwickelten Gasmengen messen und untersuchen. Nach dem Versuch wurde das Gewicht des leeren Röhrchens, sowie sein ungefähres Volumen bestimmt, um den Luftauftrieb berücksichtigen zu können, und mit den gefundenen Zahlen die Einwage berechnet.

Zur Bestimmung des Iridiums[1]) wurden die flußsauren, wäßrigen Lösungen mit überschüssiger Soda versetzt und eingedampft. Der Eindampfrückstand oder die bei der Zersetzung mit festem Natriumcarbonat erhaltenen Produkte wurden darauf 5 Minuten auf Rotglut erhitzt. Beim Behandeln der erkalteten Schmelze

[1]) W. Palmaer, Z. anorg. Chem. **10** (1895), 333.

mit Wasser gingen die überschüssige Soda und das gebildete Natriumfluorid in Lösung, während das Iridium als unlösliches Oxyd zurückblieb.

Dieses wurde in einem Porzellanfiltertiegel abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Schließlich wurde es unter Verwendung eines eisernen Schutztiegels 30 Minuten im Wasserstoffstrom stark geglüht und dann als Metall gewogen.

Da sich bei der Sodaschmelze, ebenso bereits beim Eindampfen der Lösungen, ein Teil des Iridiumoxyds an den Gefäßwandungen festsetzt und mit der Gummifahne nicht mehr zu entfernen ist, so wurden diese Operationen in einem gewogenen Platintiegel ausgeführt. Seine Gewichtszunahme nach der Reduktion mit Wasserstoff ergab dann die Menge des in ihm zurückgebliebenen Iridiums.

Im Filtrat vom Iridiumoxyd wurde nach der Entfernung der Kieselsäure als Zinksilicat das Fluor als Calciumfluorid bestimmt.

Es fanden bei diesen Bestimmungen, bei denen das Fluorid in bekannter Weise[1]) zusammen mit Carbonat gefällt wurde, Porzellanfiltertiegel Verwendung, die das Arbeiten wesentlich vereinfachten, da das zweimalige Trennen des Niederschlages vom Filter und das getrennte Veraschen erspart wurde. Das Herauslösen des Carbonats mit Essigsäure geschah in dem Filtertiegel selbst, der dazu in ein kleines Porzellanschälchen gestellt wurde. Die Genauigkeit der so erhaltenen Ergebnisse ist — wie Kontrollversuche zeigten — dieselbe, wie die bei der Verwendung von Papierfiltern und Platintiegeln zu erzielende. Die Ergebnisse der nach den verschiedenen Verfahren ausgeführten Analysen des gelben Iridiumfluorids sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

Zersetzung mit	Ir g	CaF_2 g	F g	Atomverhältnis Ir : F
Na_2CO_3	0,3313	0,4069	0,1981	1 : 6,08
Wasser	0,0333	0,0402	0,0196	1 : 5,98
	0,1065	0,1280	0,0624	1 : 5,96

Im Quarzrohr abgewogen gaben 0,6998 g IrF_6 0,4395 g Ir, entsprechend 62,8% (theoretisch 62,9%).

Umsetzungen mit Wasser: Die Reaktion verläuft in mehreren Stufen. Zunächst bildet sich grauweißes Oxyfluorid, dann mit mehr Wasser unter Gasentwicklung eine rotviolette Schmiere; die

[1]) O. Ruff, Die Chemie des Fluors, 1920, S. 88 u. fl.

Wandlung vollzieht sich bereits unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit.

Die Analysen der geringen, bei der Darstellung entstandenen Mengen von Oxyfluorid[1]) lieferten ein zwischen 4 und 6 schwankendes Verhältnis von Fluor zu Iridium. Dagegen ergab eine jodometrische Wertigkeitsbestimmung (vgl. u. Tabelle 3) eindeutig die Sechswertigkeit des Iridiums in dieser Verbindung, der danach die Formel $IrOF_4$ zukommen dürfte. Ein wechselnder Gehalt an — bei seiner Entstehung gebildeter — Flußsäure dürfte die Ursache der schwankenden Analysenergebnisse sein.

Genauer konnte die Umsetzung des Iridium-6-fluorids mit überschüssigem Wasser untersucht werden. Es bildet sich eine rotviolette Lösung, ein schwarzer Bodenkörper und ein Gas, das durch einen glimmenden Span und durch seine vollkommene Absorbierbarkeit mit alkalischer Pyrogallol-Lösung als Sauerstoff nachgewiesen wurde.[2]) Die bei dieser Umsetzung entwickelte Sauerstoffmenge entsprach einem Übergang des 6-wertigen Iridiums in 4-wertiges, etwa nach dem Schema:

$$IrF_6 + H_2O = IrF_4 + 2HF + {}^1/_2O_2 .$$

Da sich die Auflösung eines Teiles des Gases in dem Sperrwasser nicht vermeiden ließ, wurden nur etwas über 80% der theoretisch zu erwartenden Sauerstoffmenge erhalten.

Der schwarze Bodenkörper, auf dessen Analyse viel Mühe verwendet wurde, stellt ein fluorhaltiges Iridiumhydroxyd schwankender Zusammensetzung dar und dürfte durch Hydrolyse und Flockung von primär gebildetem Iridium-4-fluorid entstanden sein. Seine Menge schwankte zwischen 40 und 60% des zur Umsetzung verwendeten Metalls.

Die violette Lösung endlich verdankt ihre intensive Färbung kolloid gelöstem Iridium-4-hydroxyd. Sie enthält annähernd die gesamte Menge des Fluors des Iridium-6-fluorids als Flußsäure und reagiert demzufolge stark sauer. Beim Abstumpfen der Säure mit Ammoniak oder Natriumcarbonat schlägt die Farbe der rot-

---

[1]) Wahrscheinlich sind größere Mengen bei der Umsetzung von Iridium-6-fluorid mit einem Salz zu gewinnen, das sein Kristallwasser relativ fest gebunden hält. Ein Zusatz von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ führte nicht zum Ziel, sondern ergab direkt Iridium-4-fluorid.

[2]) Die zum Auffangen des Gases verwendete Apparatur wurde bereits oben bei der Angabe der Analysenverfahren (vgl. S. 15) näher beschrieben.

violetten Lösung nach blauviolett um und im alkalischen Gebiet tritt eine Flockung von blauem Hydroxyd ein.

Die Vierwertigkeit des Iridiums in dieser violetten Lösung wurde durch Umsatz mit Kaliumjodid festgestellt. Besondere Versuche mit reinem Iridiumsalmiak hatten ergeben, daß die Reduktion des 4-wertigen Iridiums durch Jodion entsprechend der Gleichung:

$$Ir^{''''} + J' = Ir^{'''} + J$$

quantitativ verläuft und durch Fluorion nicht gestört wird (Zahlenwerte s. u.).

Da auch die violette kolloide Lösung mit Kaliumjodid reagiert und unter Jodausscheidung ihre Farbe verliert, konnte dieser Umsatz zu einer Wertigkeitsbestimmung verwendet werden.

Es wurde ein abgemessener Teil der violetten Lösung mit Jodkali versetzt und das ausgeschiedene Jod mit n/100-Thiosulfat und Stärkelösung titriert. Bei sofortiger Titration trat ein mehrmaliges, starkes Nachbläuen auf. Deshalb wurde die Lösung nach dem Zusatz des Kaliumjodids einige Tage in einem gut verschlossenen Stöpselglas stehen gelassen. In einem aliquoten Teil der Lösung wurde das Iridium gravimetrisch bestimmt.

Die Übereinstimmung der unter der Annahme von 4-wertigem Iridium berechneten Titrationsergebnisse mit den gravimetrischen Bestimmungen ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung:

Die Kontrolle des Verfahrens. Zur Titration des ausgeschiedenen Jods wurden verbraucht bei Anwendung von:

0,0994 g $(NH_4)_2IrCl_6$ 23,96 cm³ Thiosulfat (F = 0,00927),
0,2402 g $(NH_4)_2IrCl_6$ 58,6 cm³ Thiosulfat (F = 0,00927),

entsprechend einem Verlust des $Ir^{''''}$ von: 0,986 Valenzen,
1,00 Valenzen.

Die violette kolloide Lösung. Nach Zugabe von 0,5 g KJ und mehrtägigem Stehen wurden verbraucht:

für 50 cm³ 4,27 cm³ Thiosulfat F = 0,00938,
für 250 cm³ 12,07 cm³ Thiosulfat F = 0,00943;

daraus berechnet sich ein Gehalt von:

0,0388 bzw. 0,1099 g Ir in 250 cm³,

während die direkte gravimetrische Bestimmung

0,0391 bzw. 0,1114 g Ir ergab.

Das Oxyfluorid. Nach Zugabe von 0,5 g KJ zu dem festen Oxyfluorid und Versetzen mit Wasser wurden verbraucht:

16,56 cm³ Thiosulfat (F = 0,00945).

Dieser Jodausscheidung entsprechen:

30,2 mg $Ir^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ bzw. 15,1 mg $Ir^{\cdot\cdot\cdot}$ bzw. 10,1 mg $Ir^{\cdot\cdot\cdot}$.

Die direkte gravimetrische Bestimmung ergab 10,1 mg Ir und erwies so die 6-Wertigkeit des Metalls in dem Oxyfluorid.

Beim Erhitzen in Quarzgefäßen — etwa in einem zugeschmolzenen Röhrchen — zeigt sich das Iridium-6-fluorid ziemlich beständig. Bei Rotglut reagiert es langsam mit der Gefäßwandung unter Bildung von Iridium-4-fluorid, Silicium-4-fluorid und Sauerstoff. Oxyfluorid entsteht dabei nur in geringer Menge. Beim stärkeren Glühen bilden sich unter gelegentlichem Funkensprühen schwarzglänzende, niedere Fluoride, die beim schwachen Erwärmen in der Iridium-6-fluoridatmosphäre wieder zu Iridium-4-fluorid oxydiert werden. Auch in dem Ofen der Darstellungsapparatur fanden sich gelegentlich diese schwarzglänzenden, luftbeständigen Produkte, deren Analyse ein zwischen 1 und 4 schwankendes Verhältnis der Atomzahlen von Iridium und Fluor ergab.

Reaktionen mit verschiedenen Stoffen: Bei den folgenden Versuchen wurde in Anbetracht der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials weniger Wert darauf gelegt, die Reaktionen im einzelnen genau zu erforschen, als durch die Sammlung von möglichst viel Beobachtungsmaterial einen Überblick zu gewinnen. Die Reaktionen sind deshalb zumeist nur nach ihrer äußeren Erscheinung beschrieben und die Reaktionsprodukte nur in wenigen Fällen sicher identifiziert worden.

So wurde z. B. das vielfach entstehende Iridium-4-fluorid im allgemeinen nur nach seinem — allerdings sehr charakteristischen — Aussehen als solches angesprochen. Die Bestimmung der Wertigkeit des Iridiums geschah durch die Prüfung der Lösungen mit Kaliumjodid (vgl. o.), nach deren Ergebnis — unter Vorraussetzung der Unlöslichkeit der Verbindungen des 1- und 2-wertigen Iridiums — zwischen 4-wertigem (Jodausscheidung) und 3-wertigem Iridium unterschieden wurde.

Apparatur: Für die Versuche benutzten wir ein etwa 15 cm langes, horizontales Rohr, an das mit Schliffen zwei vertikal stehende Reagenzrohre angesetzt werden konnten. In das erste wurde das für den Versuch verwendete Iridium-6-fluorid eingefüllt, das zweite oder aber das vertikale Rohr enthielt die zu untersuchende Substanz. Vom Anfang des Rohres aus konnte gut getrockneter Stickstoff eingeleitet werden; das Ende war durch einen Schliff mit 2 U-Rohren verbunden, von denen das erste während des Versuchs zur Gewinnung etwa entstehender, leicht flüchtiger Produkte mit flüssiger Luft gekühlt wurde, während das zweite zur Fraktionierung verwendet werden konnte. Den Abschluß bildete eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte,

gläserne Waschflasche. Im übrigen bestand die ganze Apparatur aus Quarzglas. Bei der Ausführung der Versuche waren natürlich dieselben Vorsichtsmaßregeln zur Anwendung zu bringen, wie sie bereits weiter oben ausführlich beschrieben wurden.

Einige Umsetzungen des Iridium-6-fluorids traten bereits bei Zimmertemperatur oder darunter ein. Bei anderen war ein kurzes Erhitzen der Quarzwand — eine Zündung — zum Einleiten der Reaktion erforderlich, bei den übrigen ein dauerndes, schwächeres oder stärkeres Erhitzen. Im letzten Fall wurde das IrF_6 dann meist gasförmig über die erhitzte Substanz hinweggeführt.

Metalle und Wasserstoff: Iridium wird beim Erhitzen in IrF_6-Dampf zunächst unter Bildung niederer Fluoride (Ir:F = 1:2—3) schwarz, dann bildet sich zähflüssiges Iridium-4-fluorid, dessen Eigenschaften schon oben näher beschrieben worden sind.

Die Analyse (Verreiben mit festem Na_2CO_3) ergab: 0,0579 g Ir und 0,0477 g CaF_2 = 0,0232 g F, entsprechend Ir : F = 1 : 4,07.

Kompaktes Platin reagiert mit IrF_6-Dampf bei etwa 400°[1]) unter Bildung von Iridium-4-fluorid und Platin-4-fluorid, das gelbbraun bis orangerot (in dünner Schicht blaßgelb) gefärbt ist. Es zerfließt an der Luft und gibt eine rote Lösung, aus der von Kaliumchlorid ein schwarzes, platinhaltiges, aber kalium- und fluorfreies Produkt ausgefällt wird.

Gold in Form von Blattgold wird bereits bei schwachem Erwärmen fluoriert. Es färbt sich braun, bei weiterem Erhitzen braunschwarz, schließlich schwarz. Das IrF_6 wird dabei zu IrF_4 und noch weiter reduziert.

Silber in Form von feinem Draht bildet bei schwachem Erwärmen leichtschmelzende, schwarze Kügelchen, die an der Luft zerfließen und wohl ein Gemisch von Silberfluorid mit niederen Fluoriden des Iridiums darstellen.

Kupferdraht läßt auch bei stärkerem Erhitzen nur geringe Mengen IrF_4 entstehen, da sich Cu mit einer Schicht von schwarzem, Ir-haltigem Fluorid überzieht, die es vor einem weiteren Angriff schützt.

Ein Tropfen Quecksilber in geschmolzenes IrF_6 hineingeschüttet, verliert seinen Glanz und wird zähflüssig. Bei stärkerem Erhitzen reagiert es plötzlich unter Feuererscheinung. Es bildet

[1]) Um einen Einfluß der Quarzwandung bei der zur Durchführung der Reaktion erforderlichen hohen Temperatur auszuschließen, wurde der verwendete, dünne Platindraht elektrisch geheizt.

sich blaßgelbes, leicht zerfließliches Quecksilberfluorid, das merkwürdigerweise mit Wasser eine deutliche Gasentwicklung gibt. Daneben entsteht ein dunkelbrauner Körper, der zum Teil in Wasser unlöslich ist. Seine Lösung in Königswasser gibt die Reaktionen auf Iridium, Quecksilber und Fluor.

Aluminiumfolie bleibt beim Erhitzen im IrF_6-Dampf blank. Der Angriff erfolgt sehr schwer und führt nur an sehr starkgeheizten Stellen zu einem Schmelzen des Metalls und zur Bildung von IrF_4.

Durch Wasserstoff wird IrF_6 nach dem Zünden durch Erhitzen unter heller, gelblich-weißer Feuererscheinung zu grauschwarzem Metall reduziert. Daneben entsteht etwas niederes, wasserlösliches Fluorid.

Nichtmetalle und verschiedene Verbindungen: Kristallisiertes Silicium überzieht sich bei sehr schwachem Erwärmen mit einer schwarzen Schicht, während bei etwas stärkerem Erhitzen unter blendend weißem Funkensprühen IrF_4 und SiF_4 gebildet werden. Bei Anwendung von überschüssigem Silicium, ebenso bei der Reaktion von IrF_4 mit Silicium bildet sich ein rotbraunes, halbflüssiges Produkt, das wahrscheinlich ein niederes Fluorid, eventuell ein Silicofluorid darstellt.

Mit Kohlenoxyd reagiert IrF_6-Dampf nach dem Einleiten der Reaktion durch Erhitzen der Quarzwand plötzlich mit gelblich-weißem Aufleuchten unter Bildung von schwarzem, flockigem Metall, das noch niederes, wasserlösliches Fluorid enthält.

Tetrachlorkohlenstoff liefert bereits bei Zimmertemperatur neben IrF_4 und Chlor eine metallisch-graue und eine rotbraune Substanz.

Petroläther gibt sofort IrF_4 und HF. Außerdem entsteht ein blauschwarzes, glänzendes Produkt, das bei schwachem Erwärmen in Stickstoff unter Feuererscheinung glänzend schwarz wird. Es ist in Wasser unlöslich und enthält Iridium, aber kein Fluor. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es plötzlich unter Feuererscheinung und hinterläßt einen schwarzen Rückstand.

Die Einwirkung auf gut getrocknetes, überschüssiges Natriumcarbonat führt zu einem Gemisch, das 3-wertiges Iridium in einer farblosen, wasserlöslichen Verbindung enthält und beim Erhitzen auf etwa 200° blauschwarzes, unlösliches Oxyd bildet.

Mit rotem, gut getrocknetem Phosphor reagiert IrF_6, wenn die Reaktion durch stärkeres Erhitzen eingeleitet ist, unter intensiver, rötlich-gelber Lichtentwicklung. An den Gefäßwandungen er-

scheint ein brauner, trockner Beschlag; er wird nach kurzer Zeit gelbbraun und zähflüssig (IrF_4) und die durch flüssige Luft gekühlte Vorlage enthält danach eine weiße Kristallmasse von PF_5.

Schwefel reagiert mit IrF_6 bereits bei Zimmertemperatur und führt zur Bildung einer gelbbraunen Substanz neben geringen Mengen von SF_6. Das gelbbraune Produkt wird in der Hitze unter Ausstoßen weißer Dämpfe dunkelbraun und dürfte ein Gemisch von IrF_4 mit einer unbekannten Schwefelfluorverbindung[1]) sein. Mit Wasser entwickelt es in heftiger Reaktion H_2S und SO_2, während sich mit gelbbraunem Ir_2S_3 gemischter Schwefel abscheidet. Die wäßrige, HF-haltige Lösung ist von kolloidem Iridium-4-hydroxyd violett gefärbt.

Der Umsatz mit flüssigem Schwefeldioxyd, bei dem vermutlich das gegen Wasser indifferente SO_2F_2 entsteht, liefert eine gelbbraune Lösung, aus der sich beim Abdestillieren des überschüssigen SO_2 ein braungelber, fester Körper abscheidet, der beim Erwärmen auf etwa 40° intensiv braun wird. Bei stärkerem Erwärmen tritt unter Aufblähen eine weitere Zersetzung ein, die bei etwa 85° zu einem metallisch glänzenden, schwarzen und dunkelrot schillernden Stoff führt. Dieser hat einen typischen, stechenden Geruch, zerfließt an der Luft und bildet eine weinrote, wäßrige Lösung, die nach einigem Stehen blutrot wird. Die Lösung enthält den Schwefel stark komplex gebunden, da sie mit Bariumchlorid direkt keinen Niederschlag gibt, während im Sodaauszug eine deutliche Bariumsulfatfällung eintritt. Eine Analyse ergab ungefähr das Verhältnis: Ir:F:S wie 1:4:1.

Mit verflüssigtem, siedendem Schwefelwasserstoff reagiert IrF_6 unter Feuererscheinung. Neben IrF_4 entsteht ein grauschwarzer, unlöslicher, schwefelhaltiger Stoff nebst einem farblosen Gas, das mit Wasser unter Schwefelabscheidung reagiert.

Es besteht die Möglichkeit, daß dieses Gas dasselbe ist, das Centnerszwer und Strenk[2]) aus Silberfluorid und Schwefel erhielten und dessen Siedepunkt sie zu −99° bestimmten. Auf Grund einer Gewichtsanalyse und einer größeren Zahl von Dichtebestimmungen — deren Ergebnis sich von dem theoretischen Wert um etwa 10% unterscheidet — schreiben sie ihm die Formel S_2F_2 zu.

[1]) Die hier entstehende Verbindung dürfte identisch sein mit derjenigen, die Ruff und seine Schüler bereits früher unter ähnlichen Bedingungen — z. B. aus Uran-6-fluorid oder Osmium-8-fluorid und Schwefel — beobachtet haben.

[2]) Centnerszwer u. Strenk, Ber. **58** (1925), 914; Ber. **56** (1923), 2249.

Bedenkt man, daß SF_6 bei -62^0 siedet, und daß die Flüchtigkeit eines Fluoridmoleküls mit sinkender negativer Belastung abnimmt, so erscheint der niedere Siedepunkt einer Verbindung S_2F_2 durchaus unverständlich. Demgegenüber hat nach unserem Ermessen die von den Verfassern ebenfalls diskutierte Formel SF_4 — die Molekulargewichte der beiden Verbindungen unterscheiden sich nur um 5% — eine erheblich größere Wahrscheinlichkeit.

Durch die Halogene Cl, Br und J wird IrF_6 reduziert. Die Reaktion ergibt in der Hauptsache IrF_4 neben entsprechenden Iridiumhalogeniden und Halogenfluoriden.

Chlor reagiert schon kurz oberhalb seines Schmelzpunktes, und bildet ein olivgrünes, bei Zimmertemperatur öliges Produkt. Dieses stellt wahrscheinlich ein Gemisch von IrF_4 und $IrCl_4$ dar. Gleichzeitig entsteht ClF.

Der Umsatz mit Brom vollzieht sich bei Zimmertemperatur. Es entsteht dabei neben einer orange bis braun gefärbten Substanz (wohl ein Gemisch von $IrBr_4$ und wenig IrF_4) eine tief dunkelrot gefärbte Flüssigkeit, die sich an der Luft aufbläht, dabei Bromwasserstoff und danach Brom abgibt und neben IrF_4 und $IrBr_4$ aus BrF_3 bestehen dürfte. Beim Erhitzen wird die Substanz dunkelbraun, dann schwarz, während IrF_4 und ein gelbbrauner und violetter Körper abdestillieren. Der schwarze Rückstand ist in Wasser unlöslich und stellt ein niederes Iridiumbromid ($IrBr_2$?) dar. In der Vorlage sammelt sich neben roten Nadeln von Brom ein gelber, bei Zimmertemperatur flüchtiger Körper, der Brom und Fluor enthält und vermutlich ein unbekanntes Bromfluorid darstellt.

Auch mit Jod reagiert IrF_6 bei Zimmertemperatur, wobei zunächst braunes IrJ_4 entstehen dürfte. Beim weiteren Zuführen von IrF_6 wird das Reaktionsprodukt infolge der Bildung von JF_5 flüssig und enthält dunkelbraune, feste Stückchen. Nach dem Abdestillieren des JF_5 und des IrF_4 durch vorsichtiges Erhitzen auf etwa 150^0 hinterbleibt eine blauschwarz glänzende Masse, die ein Gemisch von niederem Iridiumfluorid und -jodid darstellt. Analog zum Brom ist auch hier ein gelbes, bei Zimmertemperatur flüchtiges Produkt, das Jod und Fluor enthält, zu beobachten.

Die Frage nach der Möglichkeit einer Bildung von Komplexsalzen aus IrF_6 wurde Kaliumfluorid gegenüber geprüft. Es erwies sich praktisch indifferent. Enthält es Feuchtigkeit, so riecht das Reaktionsprodukt nach Ozon und zeigt einen blaßrosa Anflug; aber diese Erscheinungen sind um so schwächer, je sorgfältiger das Salz vor dem Versuch getrocknet wird.

Beim Fluorieren eines Gemisches von Kaliumfluorid und Iridium im Flußspatofen bei etwa 260^0 werden ebenfalls keine wesentlich anderen Resultate erhalten. Es entsteht IrF_6 und die im Schiffchen zurückbleibende, weiße Salzmasse ist zusammengebacken und stark aufgebläht. An der Luft wird sie sehr schnell schwachgelb, beim längeren Stehen im Exsiccator teilweise lila. Diese Ver-

änderungen dürften auf die Zersetzung von nur oberflächlich absorbiertem IrF_6 zurückzuführen sein. Die weiße Kaliumfluoridmasse enthält im Inneren etwas blauschwarzes, niederes Iridiumfluorid und graues Metall, selbst dann, wenn bis zur Beendigung jeder Reaktion Fluor darübergeleitet wird.

Die Umsetzung mit den übrigen Kaliumhalogeniden beginnt bereits bei Zimmertemperatur und liefert, ebenso wie die Umsetzung mit den freien Halogenen, primär braune Produkte, die vermutlich die 4-Halogenide des Iridiums darstellen und IrF_4. Beim Erhitzen entstehen daraus die dunkel bis schwarz gefärbten, z. T. in Wasser unlöslichen niederen Halogenide. Weiterhin entstehen freie Halogene bzw. Halogenfluoride. Während die Bildung von BrF_3 leicht nachzuweisen ist, ist schwer zu entscheiden, ob das zu beobachtende Chlor direkt oder durch Zersetzung von ClF gebildet wird. Dagegen entsteht beim Umsatz mit KJ bemerkenswerterweise kein JF_5, sondern freies Jod.

Erwähnt sei noch, daß bei allen Umsetzungen mit chlorhaltigen Substanzen (Cl_2, KCl, CCl_4) ein dunkel stahlblaues, bei Zimmertemperatur flüchtiges Produkt auftritt, dessen Menge aber für eine Untersuchung zu gering ist.

Schlußbemerkung: Im Zusammenhang mit der in der vorliegenden Arbeit gemachten Feststellung, daß metallisches Iridium bereits bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (245° C) in Fluorid verwandelt wird, sei auf die Messungen hingewiesen, die Morgen und Hildebrand[1]) zur Berechnung der Bildungswärme des Fluorwasserstoffs ausführten.

Die beiden Forscher elektrolysierten unter Verwendung eines Iridiumstabes ("with a 90% iridium[2]) plate") als Anode geschmolzenes Kaliumbifluorid bei Temperaturen von 223—272° C in einem Platintiegel, der selbst als Kathode diente. Aus der nach dem Abstellen des Stromes auftretenden EMK berechneten sie unter der Annahme, daß das gemessene Potential einer Beladung der Elektroden mit Fluor bzw. Wasserstoff von Atmosphärendruck entspricht, die freie Energie der Fluorwasserstoffbildung.

Auf die Unstimmigkeiten, die sich bei der Auswertung dieser Messungen ergeben, machen Jellinek und Rudat[3]) aufmerksam und zeigen, daß die gemessenen Potentiale im Verhältnis zu der calorimetrisch bestimmten Bildungswärme zu klein sind. Diese Abweichungen können jetzt zwanglos erklärt

---

[1]) Morgen u. Hildebrand, Journ. Am. Chem. Soc. 48, I (1926), 911.

[2]) Eine weitere Angabe über die Zusammensetzung der verwendeten Iridiumelektrode wird in der Veröffentlichung nicht gemacht.

[3]) Jellinek u. Rudat, Z. anorg. u. allg. Chem. 175 (1928), 281.

werden durch die Bildung von gasförmigem IrF_6, mit dem sich die Anode belädt, und die danach ein geringeres — dem Partialdruck des Fluors im IrF_6 entsprechendes — Potential zeigt als bei der Beladung mit elementarem Fluor.

Das für die Untersuchungen verwendete Iridium wurde von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt, der wir hierfür unseren besten Dank sagen.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff im Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau ausgeführt. Ich schulde Herrn Prof. Ruff großen Dank für sein gütiges Interesse und die mannigfache Unterstützung, die er mir bei meinen Arbeiten zuteil werden ließ.

Lebenslauf

Ich, Joseph Fischer, bin am 2. September 1901 in Mainz a. Rh. als Sohn des Kaufmanns Heinrich Fischer geboren. In den Jahren 1907 bis 1911 besuchte ich die Vorschule des Realgymnasiums am Zwinger in Breslau, von 1911 bis 1920 das Reform-Real-Gymnasium II zu Berlin-Wilmersdorf und erhielt an dieser Anstalt Ostern 1920 das Reifezeugnis.

Im Sommersemester 1920 wurde ich als Studierender der Chemie an der Technischen Hochschule zu Breslau immatrikuliert und legte hier im Sommersemester 1923 die Diplom-Vorprüfung mit gutem und im Wintersemester 1925/1926 die Diplom-Hauptprüfung mit sehr gutem Erfolg ab.

Seit dem 15. Oktober 1925 bin ich als Assistent am Anorganisch-chemischen Institut der hiesigen Technischen Hochschule tätig.